(E) ISSN: 3030-3214
Volume 2, № 3
2024

UO‘K: 677.023 10.5281/zenodo.13384812

FISCHER-TROPSCH SINTEZI ORQALI Na –ASOSIDA BOYITILGAN Fe-Zn TARKIB KATALIZATORLARDA OLEFIN ISHLAB CHIQARISH

Egamnazarova Fazilat Do‘stqobilovna
(NGQIT) kafedrasi assistenti, Qarshi muhandislik iqtisodiyot instituti, Qarshi, O‘zbekiston

Qo‘yboqarov Oybek Ergashovich
Texnika fanlari falsafa doktori, Qarshi muhandislik iqtisodiyot instituti, Qarshi, O‘zbekiston
E-mail: oybek.kuyboqarov@mail.ru

Panjiyev Ulug‘bek Rustamovich
Kimyo fanlari falsafa doktori, Qarshi xalqaro universitet O‘quv ishlari bo‘yicha prorektori, Qarshi, O‘zbekiston

Annotatsiya. *Ushbu tadqiqotda, Fischer-Tropsch sintezini (FTS) amalga oshirishda chiziqli alfa-olefinlar (a-olefinlar) ishlab chiqarishning iqtisodiy salohiyatini oshirish uchun Na bilan boyitilgan Fe-Zn tarkibli katalizatorlar o'rganilgan. Tadqiqot $Na_{0.2}/Fe_1Zn_{1.2}O_x$ katalizatorining optimal sharoitlarda singazni 340℃ va 2,0 MPa haroratda chiziqli a-olefinlarga aylantirishda yuqori katalitik faollik va barqarorlikni ko‘rsatishini aniqladi. Katalizatorlarning olefin selektivligi 61,3% ga yetdi, bu esa uglevodorod rentabelligini 49,7% gacha oshirdi. Reaksiya davomida a-olefinlarning tarmoqlangan parafinlarga aylanishi kam bo‘lib, katalizatorning samaradorligi boshqa katalizatorlarga nisbatan yuqori bo‘ldi.*

Kalit so‘zlar: *etilen, karbonat angidirid, konversiya, temir, natriy, rux.*

ПРОИЗВОДСТВО ОЛЕФИНОВ СИНТЕЗОМ ФИШЕРА-ТРОПША НА ОСНОВЕ Na, ОБОГАЩЕННЫХ Fe-Zn КАТАЛИЗАТОРАХ

Эгамназарова Фазелат Дусткобиловна
Каршинский инженерно-экономический институт, Карши, Узбекистан

Куйбокаров Ойбек Эргашович
доктор философии технических наук, Каршинский инженерно-экономический институт, Карши, Узбекистан

Панджиев Улугбек Рустамович
доктор философии по химии, Каршинский международный университет Проректор по учебной работе, Карши, Узбекистана

Аннотация. *В этом исследовании рассматривалась возможность увеличения экономического потенциала синтеза Фишера-Тропша (FTS) путем производства линейных альфа-олефинов (α-олефинов) с использованием катализаторов на основе Fe-Zn, обогащенных Na. Исследование показало, что катализатор $Na_{0.2}/Fe_1Zn_{1.2}O_x$ при оптимальных условиях способен эффективно превращать синтез-газ в линейные α-олефины при температуре 340 ℃ и давлении 2,0 МПа, демонстрируя высокую каталитическую активность и стабильность. Селективность по олефи-*

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 2, № 3
2024

нам достигла 61,3%, что привело к выходу углеводородов на уровне 49,7%. В ходе реакции наблюдалось незначительное превращение α-олефинов в разветвленные парафины, что указывает на высокую эффективность катализатора по сравнению с другими.
Ключевые слова: *этилен, диоксид углерода, конверсия, железо, натрий, цинк.*

PRODUCTION OF OLEFINS BY FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS BASED ON Na, ENRICHED Fe-Zn CATALYSTS

Egamnazarova Fazelat Dustkobilovna
Karshi Engineering-Economics Institute, Karshi, Uzbekistan

Kuybokarov Oybek Ergashovich
Doctor of Philosophy of Technical Sciences, Karshi Engineering-Economics Institute, Karshi, Uzbekistan

Panjiev Ulugbek Rustamovich
PhD in Chemistry, Karshi International University Vice Rector for Academic Affairs, Karshi, Uzbekistan

Abstract. *This study explored the potential for increasing the economic viability of Fischer-Tropsch synthesis (FTS) by producing linear alpha-olefins (α-olefins) using Fe-Zn based catalysts enriched with Na. The research found that the $Na_{0.2}/Fe_1Zn_{1.2}O_x$ catalyst, under optimal conditions, effectively converts syngas into linear α-olefins at a temperature of 340 ℃ and a pressure of 2.0 MPa, demonstrating high catalytic activity and stability. The olefin selectivity reached 61.3%, leading to a hydrocarbon yield of 49.7%. The reaction also showed minimal conversion of α-olefins into branched paraffins, indicating the catalyst's superior performance compared to others.*
Keywords: *ethylene, carbon dioxide, conversion, iron, sodium, zinc.*

Kirish. Fisher-Tropsh sintezi (FTS) neft va neft-kimyo sanoatida muhim ahamiyatga ega bo‘lib, bunda sintez gazini (singazni) yoqilg‘i va kimyoviy moddalar uchun uglevodorodlar va oksigenatlar aralashmasiga katalitik aylantirish uchun foydalaniladi [1-4]. Ko‘mir, tabiiy gaz va qayta tiklanadigan biomassadan olinadigan uglerod resurslarining ko‘pligi gazlashtirish va isloh qilish jarayoni orqali singaz ishlab chiqarish jarayonining iqtisodiy jihatdan yuqori samadorlikka ega ekanligini namoyon qiladi [4-5].

Chiziqli alfa-olefin (a olefin) ishlab chiqarish FTS jarayonining iqtisodiy salohiyatini oshirishning asosiy usullaridan biridir, chunki u sirt faol moddalar, samarali plastmassalar va elastomerlar uchun muhim kimyoviy oraliq mahsulot bo‘lib, yoqilg‘ining oktan sonini yaxshilash uchun qo‘shimcha hisoblanadi [6]. FTS orqali sintez qilishdan tashqari, tarkibida C_6-C_{30} birikmalarini o‘z ichiga olgan a-olefinlar spirtlarning suvsizlanishi, [7] olefin metatezasi [8] va etilen oligomerizatsiyasi kabi bir nechta konversiya jarayonlari yordamida ishlab chiqarilishi mumkin [9-11]. Singazdan a-olefinlarni ishlab chiqarishdagi hozirgi muammo faollikni oshirish va tegishli jarayon parametrlari bilan birga kerakli katalizatorni tanlash orqali mahsulot taqsimotini nazorat qilishdan iborat. Bundan tashqari, kimyoviy qo‘llanmalar olifenlarning tarmoqlangan zanjirlari sonini

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 2, № 3
2024

minimallashtirishni talab qiladi [12]. FTS o‘tish metalliga asoslangan katalitik tizimlar (ya’ni, Ni, [13] Fe, Co va Ru yordamida uglerod oksidini (CO) parafinlar, olefinlar, spirtlar, aldegidlar va ketonlarga tanlab aylantira oladi. Fe turlari metan hosil bo‘lishini va ikkilamchi gidrogenlanishni minimallashtirib, olefinlarning hosil bo‘lishiga yordam beradigan faol joy sifatida harakat qiladi. Metall Fe ning oksid turlariga nisbatini sozlash vodorod (H_2) kontsentratsiyasini yoki karbonat angidrid (CO_2) ni (teskari) suv-gaz reaktsiyasi orqali hosil qiladi. Ular temir (karbid) zarrachalarining hajmini kamaytirdilar, ularda Fe qo‘llab-quvvatlanadigan uglerod (ya’ni, CNF) katalizatorlari yengil olefin ishlab chiqarish uchun ishlatiladi. Fe turlari bimetalik hosil bo‘lish orqali ularning reaktivligini oshirishi mumkin. Aralashtirilgan panjarali temirning shakllanishi oksidlar (ya’ni, $MnFe_2O_4$ va $ZnFe_2O_4$) Fe turlarining strukturaviy barqarorligi va asosliligi tufayli adsorbsiya qobiliyati tabiatiga ta’sir qilishi ham keltirib o‘tilgan. Zn qo‘shimcha ravishda Fe katalizatoriga ta‘sir qilishini aniqlanadi (rux va temirning molyar nisbati 1 ga yaqin), bunda Fe turlarining o‘lchami kamayadi, $ZnFe_2O_4$ shpineli Zn tarkibi sintetik protsedurada strukturaviy promouter sifatida ishlaydi.

Adabiyotlar tahlili va metodlar. Fe-Zn katalizatorlari ($Fe_1Zn_{1.2}$ O_x) $Fe(NO_3)_3$ * $9H_2O$ (Sigma Aldrich, 1 mol L^1) va $Zn(NO_3)_2$*$6H_2O$ (Sigma Aldrich, 1 mol L^1) bilan birgalikda distillangan suv bilan tayyorlangan. Cho‘ktiruvchi sifatida Na_2CO_3 (Samchun, 2 mol L^1) ning suvli eritmasidan foydalangan holda birgalikda cho‘ktirish usulidan foydalanilgan. Na_2CO_3 eritmasi Fe va Zn prekursor aralashmasini o‘z ichiga olgan aralashtiriladigan suvli eritmaga 80°C haroratda 360 aylanish tezligida pH=5 ga erishilgunga qadar qo‘shildi. Keyin eritma filtrlanadi, distillangan suvda yuviladi, qoldiq Na va boshqa aralashmalarni olib tashlash uchun suv va 80°C da bir kechada quritiladi. Namuna 4 soat davomida kuydirildi. Fe-Zn katalizatorlarining kalsinlanish harorati Fe-Zn (x) da x bilan belgilanadi (x 350, 400, 500, 600 va 700°C). Induktiv bog‘langan plazma-atom emissiya spektroskopiyasi (ICP-AES) natijalariga ko‘ra Zn/Fe ning molyar nisbati 1,2 ni tashkil etdi. $Na_{0.2}/Fe_1Zn_{1.2}O_x$ katalizatorlari Na_2CO_3 (Samchun) ning suvli eritmasidan nam shimdirish usuli bilan tayyorlangan. Na/Fe-Zn katalizatorlari havoda 350°C haroratda 4 soat davomida qizdirilgan va barcha katalizatorlarning Na, Fe va Zn miqdori mos ravishda 2,4, 28,1 va 38,0 og‘irlik % ga o‘rnatilgan. Na, Fe va Zn ning molyar tarkibi mos ravishda 8,6, 42,4 va 49,0 ga o‘rnatildi. ICP-AES iCAP 6500 (Thermo Scientic) asbobi yordamida namunalardagi Na, Fe va Zn tarkibini o‘lchash uchun ishlatilgan. Brunauer-Emmett-Teller (BET) sirt maydoni doimiy hajmli adsorbsiya apparati (Micromeritics, ASAP-2400) yordamida olingan 196°C da azot adsorbsiyasi ma’lumotlaridan hisoblab chiqilgan. O‘lchovlardan oldin har bir namunadan 500 mg 90°C da 30 minut gazsizlantirildi, so‘ngra vakuum ostida 4 soat davomida 150°C da qizdirildi. Namunalarning ommaviy kristalli tuzilmalari 40 kV va 40 mA da ishlaydigan Cu Ka nurlanishi (ʎ 0,154 nm) bilan Ultra IV difraktometri (Rigaku) yordamida rentgen nurlari diffraktsiyasi (XRD) bilan aniqlandi. Kristal fazalar ICDD ma’lumotlar bazasi yordamida aniqlandi. Kristallarning o‘lchami Sherrer tenglamasi yordamida hisoblangan. Namunalar uchun sirt asosligini o‘lchash uchun

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 2, № 3
2024

CO_2 (CO_2-TPD) ning haroratga qarab dasturlashtirilgan desorbsiyasi o‘tkazildi. Tahlillardan oldin 100 mg namuna 350°Cda 10 hajmli % da H_2/He 2 soat davomida kamaytirildi. 10 hajm % da CO_2/He gaz aralashmasi bilan 50°C da 30 daqiqa to‘yingandan so‘ng, namunalar He bilan 1 soat davomida tozalandi. Keyin CO_2 50-300°C harorat oralig‘ida 10 C min^1 isitish tezligida 30 ml min^1 He ning oqimi ostida desorbsiya qilindi. Namunalar uchun sirt kislotaligini o‘lchash uchun NH_3 (NH_3-TPD) ning haroratga qarab dasturlashtirilgan desorbsiyasi o‘tkazildi. Tahlillardan oldin 100 mg namuna 350 C da 10 hajmli % H_2/He muhitda 2 soat davomida kamaytirildi. 15 hajm % NH_3/He gaz aralashmasi bilan 150°C da 30 daqiqa davomida to‘yingandan so‘ng, namunalar He bilan 1,2 soat davomida tozalandi. Keyin NH_3 150-350°C harorat oralig‘ida 10 C min^1 isitish tezligida 50 ml min^1 He oqim ostida desorbsiya qilindi. Namunalarida temir metallning tarqalishini o‘lchash uchun CO ning haroratga dasturlashtirilgan desorbsiyasi (CO-TPD) o‘tkazildi. Tahlillardan oldin 100 mg namuna 350°C da 10 hajmli % da H_2/He muhitdada 2 soat davomida kamaytirildi. TPD tajribalaridan oldin namunalar He bilan 300°C da 1 soat davomida tozalandi. 30 daqiqa davomida 70°C da CO gazi bilan to‘yingandan so‘ng, namunalar He bilan 1 soat davomida tozalandi. Keyin CO 500°C gacha desorbsiya qilindi, 10 C min^1 isitish tezligida 30 ml min^1 He ning oqimi ostida desorbsiyalangan CO issiqlik o‘tkazuvchanlik detektori (TCD) signallari (Micromeritics, AutoChemII 2920) tomonidan nazorat qilindi. Harorat bo‘yicha dasturlashtirilgan H2 (H2-TPR) pasaytirish 100 mg namunalar bilan 40-700°C harorat oralig‘ida 10 C min^1 isitish tezligida 10% H2/He doimiy oqim ostida o‘tkazildi. 30 ml min^1 TPR tajribalaridan oldin namunalar He bilan 300°C da 1 soat davomida tozalandi. TCD tahlilidan oldin oqava suvdagi namlikni yo‘qotish uchun 70°C da saqlanadigan suv tutqichi ishlatilgan. Chiqindilarning TCD signallari AutoChemII 2920 qurilmasida (Mikromeritika) qayd etilgan. Termogravimetrik tahlil (TGA) SDT Q600 asbobida (TA Instruments) 20 mg namunalari bilan 30–900°C harorat oralig‘ida 10 C min^1 isitish tezligida 100 ml min^1 doimiy havo oqimi ostida o‘tkazildi.

Natijalar. Fisher-Tropsch sintezi pechta isitiladigan, pastdan past bo‘lgan joylashuvdan foydalangan holda zanglamaydigan po‘latdan yasalgan quvurli reaktorda amalga oshirildi. Reaktorning uzunligi 390 mm, ichki diametri 8,46 mm edi. Katalizator qatlami bo‘ylab bir xil harorat rejimiga pech va quvurli reaktor o‘rtasidagi bo‘shliqqa alyuminiy-isitish bloki o‘rnatilgan uch xil isitish zonasi yordamida erishildi. Harorat reaktor bilan bevosita aloqada bo‘lgan uchta K tipidagi termojuftlar tomonidan nazorat qilindi. Reaksiya vaqtida ekzotermiklikni o‘lchash uchun katalizator bilan bevosita aloqada bo‘lgan reaktor ichiga qo‘shimcha K tipidagi termojuft o‘rnatildi. Katalitik faollik o‘lchovlari 0,2 g katalizatorni 2,9 g SiC (241-559 mm, Alfa Aesar) bilan reaktorga yuklash orqali o‘tkazildi. Katalizator ostidagi bo‘shliqlar tashqi diametri 6 mm bo‘lgan kvarts bilan to‘ldirilgan. Katalizator granulalarga aylantirildi va bir xil diametrli 425-850 mm elakdan o‘tkazildi. Bunday reaksiya sharoitlarida minimal ekzoter-miklikka ega bo‘lgan tiqin oqimlari ta’minlandi. Reaksiyadan oldin, oldindan kalsiylangan katalizator 4 soat davomida 350°C da 5% H_2 ga (160 ml min^1) 1°C min^1 isitish tezligida ishga tushirildi.

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 2, № 3
2024

Kamaytirilgandan so‘ng 40°C ga sovutildi va reaktor tizimi orqa bosim regulyatori yordamida 2,0 MPa ga bosim o‘tkazdi. Har bir reaksiyadan oldin katalizator 120 mL min^{1} He bilan ishlov berildi, haroratni 5 C min^{1} isitish tezligida 340°C ga oshirish orqali ozuqa (24% CO, 8% CO2, 64% H2, 4% Ar) keyin massa ulushda regulyatori (Brooks Instrument, 5850E) yordamida reaktorga kiritiladi. Miqdoriy tahlil ichki standart sifatida Ar yordamida amalga oshirildi. Suyuq mahsulotlarni (mum, moy va suvli fazali mahsulot) mos ravishda 190°C va 300°C haroratda yig‘ish uchun orqa bosim regulyatoridan oldin va keyin har xil quvvatga ega ikkita zanglamaydigan po‘latdan yasalgan gaz-suyuqlik separatorlari (masalan, 120 ml va 50 ml) o‘rnatildi. Suyuq mahsulotlarning kondensatsiyasi reaktordan barcha liniyalarni 190°C ga qizdirish orqali oldini oldi.

Muhokama. 1-jadvalda $Na_{0.2}/Fe_1$-$Zn_{1.2}O_x$ katalizatorlarining fizik-kimyoviy xossalari keltirilgan. Fe_1- $Zn_{1.2}O_x$ ning kalsinlanish harorati 350 dan 700°C gacha ko‘tarilganligi sababli, sinterlash va kristallanish tufayli Na targ‘ib qilingan katalizatorlarning BET yuzasi mutanosib ravishda 31,1 dan 10,5 $m^2 g^1$ gacha kamaydi. 1-rasmda $Na_{0.2}/Fe_1$-$Zn_{1.2}O_x$ katalizatorlarining 50 soatdan oldin va reaksiyadan keyingi kristall tuzilmalari ko‘rsatilgan. Kalsinlangan $Na_{0.2}/Fe_1$-$Zn_{1.2}O_x$ katalizatorlari $ZnFe_2O_4$ (JCPDS № 73-1963) va ZnO (JCPDS № 79-2205) kristallitlari bilan bog‘liq bo‘lgan aniq XRD cho‘qqilarini ko‘rsatdi (1A-rasm). $Na_{0.2}/Fe_1$-$Zn_{1.2}O_x$ katalizatori $Fe_1Zn_{1.2}Ox$ ning kalsinlanish harorati oshirilganda $ZnFe_2O_4$ va ZnO ning birlamchi kristallitlarini oshirdi, bu yangi katalizatorlar uchun $ZnFe_2O_4$ bilan deyarli bir xil edi (1-jadval), harorat oshishi bilan. bunda sof $Fe_1Zn_{1.2}O_x$ kalsinlanishga uchradi. ZnO kristallarining o‘lchami sarflangan katalizatorlardagi Fe_5C_2 dan kattaroq edi, ammo sof $Fe_1Zn_{1.2}O_x$ ning kalsinlanish haroratida Fe_5C_2 ga o‘xshash chiziq kuzatildi.

Birlamchi kristal o‘lchami Sherrer tenglamasi yordamida o‘lchandi. Ma’lumotlar kamida uchta o‘lchovni qayd etish orqali olingan har bir kristallitning o‘rtacha hajmi.

1-jadval

Na/Fe–Zn katalizatorlarining fizik-kimyoviy xossalari

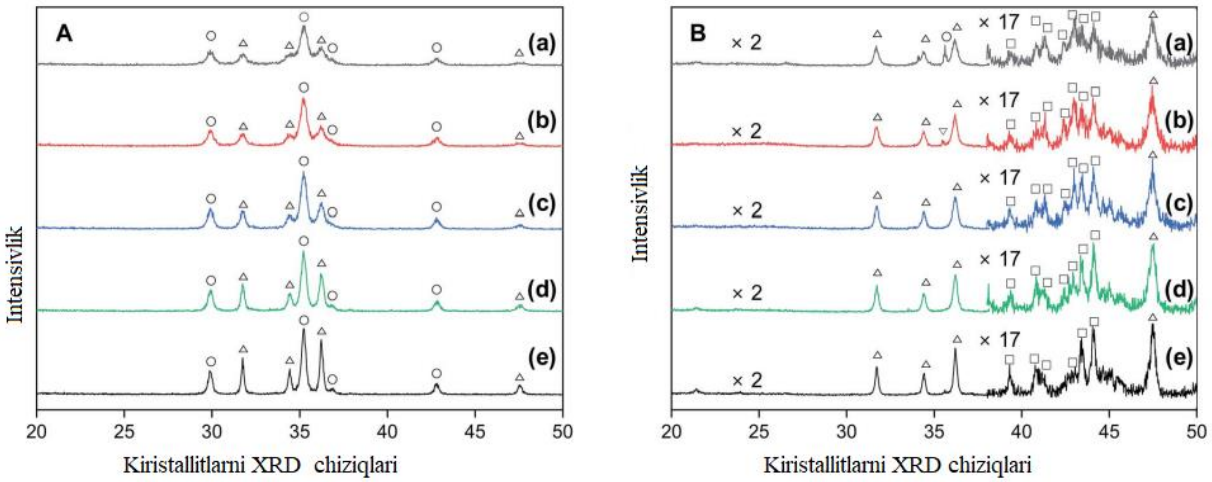
kristall o‘lcham				CO_2-TPD		CO-TPD				
Yangi		sarflangan								
katalizatorlar	S_{Bet} (m^2g^{-1})	$ZnFe_2O_4$	ZnO	Fe_5C_2	ZnO	CO_2 qabul qilish[b] (umol co_2)	n_{MT}/ n_{Lt}	CO qabul qilish[b] (umol$_{co}$ g_{eat} $^{-1}$)	H/Fe (%)	Uglerod deposed (mass %)
$Na_{0,2}/Fe_1$ $Zn_{1,2}$ O_x (350)	31,1	21,7	14,9	16,6	25,7	136,9	2,3	143,6	0,8	51,6
$Na_{0,2}/Fe_1$ $Zn_{1,2}$ O_x (400)	30,1	22,3	15,7	18,4	28,4	141,4	2,3	81,1	0,5	64,5
$Na_{0,2}/Fe_1$ $Zn_{1,2}$ O_x (500)	22,0	23,3	18,4	22,2	29,2	139,5	2,6	206,6	1,2	57,4
$Na_{0,2}/Fe_1$ $Zn_{1,2}$ O_x (600)	17,3	24,6	29,2	32,1	34,8	105,8	4,3	97,1	0,5	47,4
$Na_{0,2}/Fe_1$ $Zn_{1,2}$ O_x (700)	10,5	31,5	43,4	33,6	43,1	47,5	1,0	95,1	0,5	43,6

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 2, № 3
2024

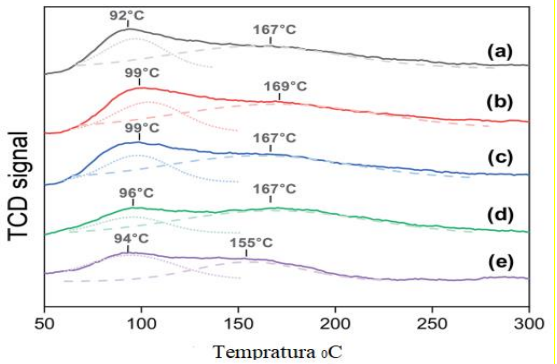
Ishlatilgan katalizatorlar reaksiyadan 50 soat keyin tahlil qilindi. b CO2 qabul qilish CO2-TPD orqali desorbsiyalangan CO2 miqdorini aniqlash orqali aniqlandi. c CO ning qabul qilinishi CO-TPD orqali desorblangan CO miqdorini aniqlash orqali aniqlandi. d 50 soat harakatdan keyin sarflangan katalizatorlardagi uglerod miqdori TGA analizatori yordamida aniqlandi.

aniqladik. NH_3-TPD ni o‘lchash orqali e’tibordan chetda qolishi mumkin va ko‘pchilik Na reaksiyadan oldin Na_2O shaklida mavjud.

Katalizatorlar ikkita harorat oralig‘ida ikkita desorbsiya cho‘qqisini ko‘rsatdi: zaif tip (LT) va o‘rtacha turdagi (MT). LT va MT uchun TPD cho‘qqilari mos ravishda sirt gidroksid radikali va Lyuis kislotasi-asos



1-rasm (a) Na $_{0,2}$/Fe$_1$Zn$_{1,2}$Ox (350), (b) Na$_{0,2}$/Fe$_1$Zn$_{1,2}$Ox (400), (c) Na$_{0,2}$/Fe$_1$Zn$_{1,2}$Ox (500), (d) XRD namunalari) Na$_{0.2}$ /Fe$_1$Zn$_{1.2}$ Ox (600), (e) Na$_{0.2}$ /Fe$_1$Zn$_{1.2}$Ox (700) ZnFe$_2$O$_4$ (B), ZnO (O) ning xarakterli cho‘qqilari bilan (A).



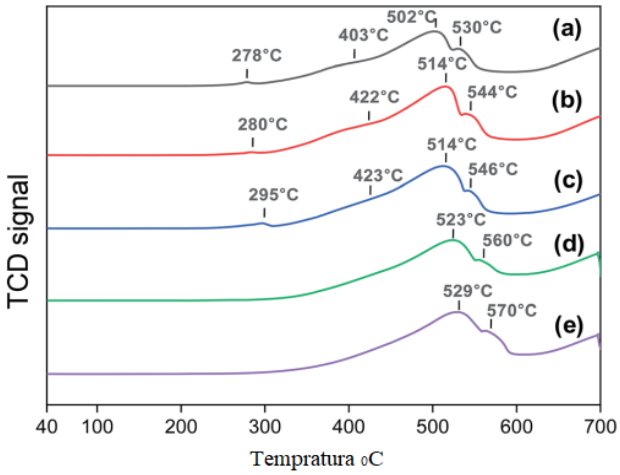
2-rasm (a) Na $_{0,2}$/Fe$_1$Zn$_{1,2}$Ox (350), (b) Na$_{0,2}$/Fe$_1$Zn$_{1,2}$Ox (400), (c) Na$_{0,2}$/Fe$_1$Zn$_{1,2}$Ox (500), (d) XRD namunalari) Na$_{0.2}$ /Fe$_1$Zn$_{1.2}$ Ox (600), (e) Na$_{0.2}$ /Fe$_1$Zn$_{1.2}$Ox (700).

Karbonat angidrid TPD $Na_{0.2}/Fe_1$-$Zn_{1.2}O_x$ katalizatorlarining sirt asosligining o‘zgarishini ko‘rsatadi, 2-rasmda ko‘rsatilgan. Sirt asosliligi katalizator yuzasida Na_2O dispersiyasiga bog‘liq. Biz sirt kislotaliligini juftligi orqali CO_2 adsorbsiyasiga mos keladi. 42,43 Ushbu TPD cho‘qqilari $Na_{0.2}/Fe_1$-$Zn_{1.2}O_x$ (700) dan tashqari barcha katalizatorlar uchun o‘xshash holatda bo‘lgan, bu holda ikkala TPD cho‘qqisi ham

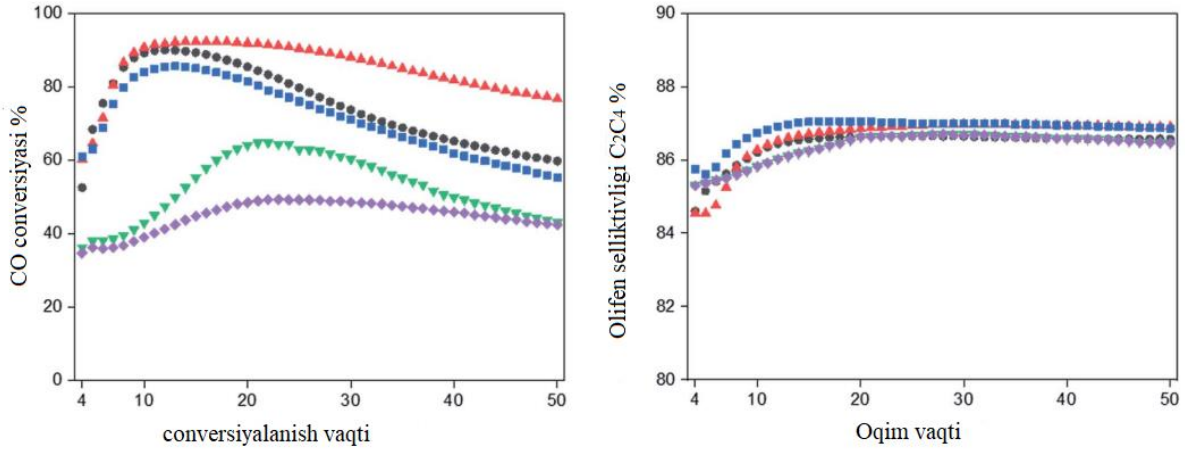
(E) ISSN: 3030-3214
Volume 2, № 3
2024

pastroq haroratga siljigan. Dekonvolyutsiyaga asoslanib, $Fe_1Zn_{1.2}O_x$ ning kalsinlanish harorati 350 va 600°C dan oshirilganda, MT ning LTga nisbati 1,9 marta oshdi, bu asosiy joylarning mustahkamligi oshganligini ko‘rsatadi (1-jadval). Katalizatorlar $Fe_1Zn_{1.2}O_x$ ning kalsinlanish harorati 500°C ga etgunga qadar o‘zlarining katta umumiy miqdorini saqlab qolishdi, undan yuqori haroratning yanada oshishi bilan katalizatorlarning asosiy joylari soni deyarli uch marta kamaydi. 3-rasmda $Na_{0.2}/Fe_1$-$Zn_{1.2}O_x$ katalizatorlarining H_2-TPR profillari ko‘rsatilgan. Fe turlari, umuman olganda, 240°C dan 600°C gacha ikki bosqichli pasayishdan o‘tadi, ya’ni Fe^{3+} / Fe^{2+} Fe^{3+} /Fe^{2+}.28,44 $Na_{0,2}$ /$Fe_1Zn_{1,2}$ Ox (350) to‘rtta TPR cho‘qqisini ko‘rsatdi va 403°C dan past bo‘lgan cho‘qqilarning H_2 iste’moli 403°C dan yuqori bo‘lganlarga nisbati dekonvolyutsiyaga asoslangan holda ikkita edi.

Bu ikki harorat mintaqasi o‘rtasidagi H_2 iste’mol nisbati ma’lum katalizatordan deyarli mustaqil edi. Bu katalizatorlarning



3-rasm (a) $Na_{0,2}/Fe_1Zn_{1,2}Ox$ (350), (b) $Na_{0,2}/Fe_1Zn_{1,2}Ox$ (400), (c) $Na_{0.2}/Fe_1$-$Zn_{1.2}O_x$ (500) ning H_2-TPR naqshlari), (d) $Na_{0,2}/Fe_1Zn_{1,2}Ox$ (600), (e) Reaksiyadan oldin $Na_{0,2}/Fe_1Zn_{1,2}Ox$ (700).

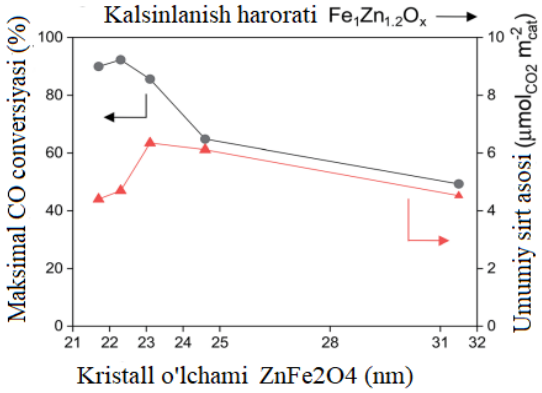


4-rasm CO konversiyasi va olefin selektivligi C_2-C_4, (C) Na $_{0,2}/Fe_1Zn_{1,2}Ox$ (350), (:) $Na_{0,2}/Fe_1Zn_{1,2}Ox$ (400), (-) Na $_{0,2}/Fe_1Zn_{1,2}Ox$ (500), (;) Na $_{0,2}/Fe_1Zn_{1,2}Ox$ (600), (A) $Na_{0,2}/Fe_1Zn_{1,2}O_x$ (700).

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 2, № 3
2024

temir turlarining ikki bosqichli qisqarishini ko‘rsatdi. Qisman qisqartirilgan Fe turlari keyinchalik 600°C dan yuqori a-Fe ga qisqartirildi. Katalizatorlarning TPR cho‘qqilari toza $Fe_1Zn_{1,2}O_x$ ning kalsinlanish harorati ortishi bilan yuqori haroratlarga siljiydi, magnit o‘lchovlar $ZnFe_2O_4$ ning magnit xossalariga uning kristalitlari kattaligi ta’sir qilganligini ko‘rsatadi. E’tibor bering, kichikroq temir zarralarining oksidi turlarini kattaroq o‘xshashlariga qaraganda osonroq kamaytirish mumkin. Agar katalizatorlar 350°C da kamaytirilsa, CO-TPD dan olingan temirning dispersiyasi 70°C ga yetadi (1-jadval va 4-rasm). Bu natijalar shuni ko‘rsatadiki, Na $Fe_1Zn_{1.2}O_x$ ning kamayishini kechiktiradi, lekin reaksiya davomida faol maydon hosil bo‘lishini faollashtirishga yordam beradi. C_2-C_4 uglevodorodlarining olefin selektivligi oqimda 20 soatgacha ko‘tarildi va keyin katalizatorlarning CO konversiyasini katalizlash qobiliyatidan qat’iy nazar doimiy bo‘lib qoldi (4-rasm).

C_2-C_4 uglevodorodlarida olenin selektivligi uchun induksiya davrlari CO ning katalizatorlar bilan konversiyasiga qaraganda uzoqroq. Bu Fe_5C_2 turlarining reaksiya sharoitida Na turlari bilan barqarorlashganligini ko‘rsatadi. Shu nuqtai nazardan, $Na_{0.2}/Fe_1$-$Zn_{1.2}O_x$ (500) olefin ishlab chiqarish uchun faol maydonlarni faollashtirish uchun zarur bo‘lgan davr bo‘yicha boshqa katalizatorlardan ustun bo‘lib tuyuldi. Maksimal CO konversiyasi dastlab $ZnFe_2O_4$ ning kristall o‘lchami pasayganligi sababli yana pasayishdan oldin ortdi va 5-rasmda ko‘rsatilganidek, maksimal konversiya qiymati $Na_{0,2}/Fe_1Zn_{1,2}Ox$ (400) uchun olingan. Faqat $ZnFe_2O_4$ kristallarining o‘lchami. 23,1 nm dan 21,7 nm gacha kamaydi, bu katalizatorlar yuzasida (sirt maydoni asosida) asosiy sayt-larning umumiy sonining kontsentratsiyasi 31% ga kamayganligini ko‘rsatadi. Natriy/oltingugurt promotorining uglerodli Fe katalizatorlari bilan ta’sirini o‘rganib chiqdi va sirtdagi Na turlarining yuqori konsentratsiyasi mavjud temir karbid turlarini jismonan to‘sib qo‘yishi mumkinligini aniqladi. 48 Bu $Na_{0.2}/Fe_1$-$Zn_{1.2}O_x$ ning sababi bo‘lishi mumkin. $Na_{0.2}/Fe_1$-$Zn_{1.2}O_x$ (500) ning maksimal CO konversiyasi $Na_{0.2}/Fe_1$-$Zn_{1.2}O_x$ (400) ga qaraganda pastroq edi, garchi bu katalizatorlar bir xil miqdordagi asosiy joylarga ega bo‘lsa ham (5-rasm va 1-jadval).



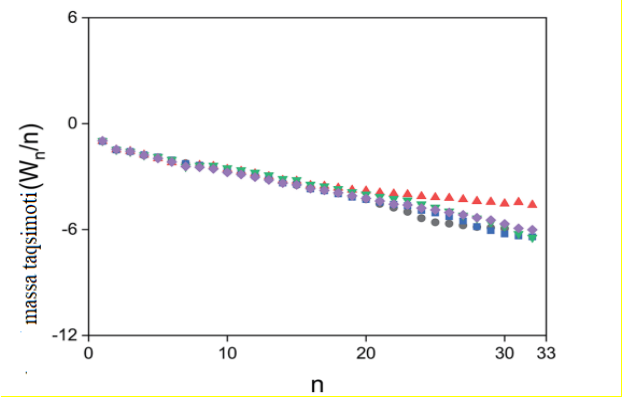
5-rasm $ZnFe_2O_4$ ning kristall o‘lchamiga bog‘liq bo‘lgan maksimal CO konversiyasi (C) va sirt asosliligi(:).

Sirtda ta’sirlangan Na va Fe ning yuqori nisbati, ehtimol, olenin ishlab chiqarilishiga ta’sir qiladi; masalan, $Na_{0.2}/Fe_1$-$Zn_{1.2}O_x$ (500) boshqa katalizatorlarga qaraganda yengil olefin hosil qilish uchun qisqaroq induksiya davrini talab qildi (4 va 5-rasm). $Na_{0.2}/Fe_1$-$Zn_{1.2}O_x$ (700) hatto sirtdagi asosiy joylarning konsentratsiyasi (sirt maydoniga qarab) bo‘lgan taqdirda ham, $Na_{0.2}/Fe_1$-$Zn_{1.2}O_x$ (400) ga nisbatan eng past maksimal CO konversiyasini ko‘rsatdi. $ZnFe_2O_4$ ning katta kristalli kattaligi. Sof $Fe_1Zn_{1.2}O_x$ ning 400 C da kalsinlanishi

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 2, № 3
2024

boshqa kalsinlanish temperaturalari bilan solishtirganda katalizatorda Na turlari bilan chambarchas o‘zaro ta’sirlashgan faol Fe ning eng ko‘p sonini keltirib chiqaradi. 2-jadvalda $Na_{0.2}/Fe_1$-$Zn_{1.2}O_x$ katalizatorlari uchun FTS natijalari jamlangan. $Na_{0.2}/Fe_1$-$Zn_{1.2}O_x$ (400) ning 50 soatda CO konversiyasi boshqa katalizatorlarga qaraganda 1,3-1,8 baravar yuqori edi. Shunga o‘xshash reaksiya sharoitida bildirilgan Fe-asosidagi boshqa katalizatorlar bilan solishtirganda, $Na_{0.2}/Fe_1$-$Zn_{1.2}O_x$ (400) CO konvertatsiyasi va C_2-C_4 uglevodorodlarining olefin selektivligi bo‘yicha taqqoslanadigan faollikni ko‘rsatdi (2-jadval).

Biz sarflangan katalizatorlarning Fe_5C_2 kristallarining hajmi 50 soatda CO ning konversiyasiga teskari proportsional ekanligini aniqladik (1 va 2-jadvallar). Oldingi eksperimental ishlar FTS faolligi faol temir turlarining zarracha hajmiga chambarchas bog‘liqligini ko‘rsatdi. Ushbu ishda Fe_5C_2 kristallarining o‘lchami katalizatorlar uchun $ZnFe_2O_4$ ning kattaligiga bog‘liq edi. $Fe_1Zn_{1.2}O_x$ 400℃ yoki undan past haroratda kaltsiylanganda, sarflangan katalizatorlar uchun Fe_5C_2 ning kristallik o‘lchami yangi katalizatorlarning $ZnFe_2O_4$ hajmidan kichikroq bo‘ldi (1-jadval). $Fe_1Zn_{1.2}O_x$ ning kalsinlanish temperaturasini o‘zgartirish C_1–C_4 uglevodorodlarning molyar uglerod taqsimotini o‘zgartirmadi, lekin C_{5+} uglevodorodlar uchun bu 6-rasmda ko‘rsatilganidek o‘zgardi.



6-rasm Na/Fe–Zn katalizatorlari uchun uglevodorod molekulyar og‘irligi taqsimoti, (C) $Na_{0.2}/Fe_1$-$Zn_{1.2}O_x$ (350), (:) $Na_{0.2}/Fe_1$-$Zn_{1.2}O_x$, (-) $Na_{0.2}/Fe_1$-$Zn_{1.2}O_x$, (500), (;) $Na_{0.2}/Fe_1$-$Zn_{1.2}O_x$ (600), (A) $Na_{0.2}/Fe_1$-$Zn_{1.2}O_x$ (700).

Uglevodorodlarning taqsimlanishi shuni ko‘rsatadiki, katalizatorlar birlamchi mahsulotlarga deyarli o‘xshash reaktsiyaga ega.

Shuning uchun biz $Na_{0.2}/Fe_1$-$Zn_{1.2}O_x$ (400) ning yaxshilangan katalitik ko‘rsatkichini faol Fe va Na turlari o‘rtasidagi yaqin aloqaga bog‘lash mumkinligini taklif qilamiz.

2-jadval

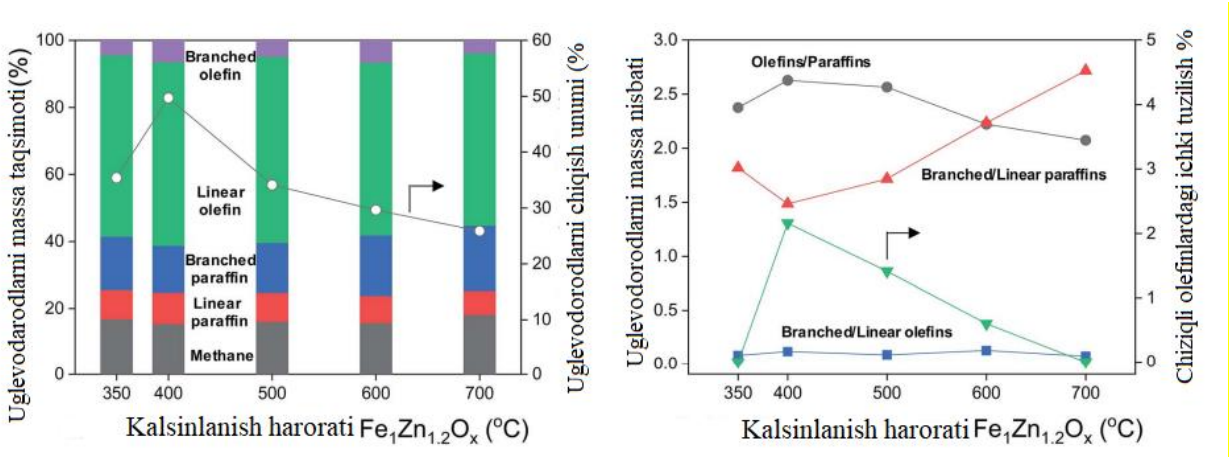
FTS reaksiyalarida Na/Fe–Zn katalizatorlarining katalitik ishlashi

Katalizatorlar	CO konvertatsiyasi (%)	CO2 selektivligi	CH_4	$C2^{=}$-$C4^{=}$	$C2^{0}$-$C4^{0}$	C5+	Kislorod selektivligi	a
$Na_{0,2}/Fe_1\ Zn_{1,2}\ O_x$ (350)	59,7	36,9	16,9	30,3	4,6	48,2	4,1	0,7
$Na_{0,2}/Fe_1\ Zn_{1,2}\ O_x$ (400)	76,7	31,6	15,4	29,2	4,3	51,1	3,6	0,8
$Na_{0,2}/Fe_1\ Zn_{1,2}\ O_x$ (500)	55,4	33,8	16,1	30,1	4,4	49,4	4,8	0,7
$Na_{0,2}/Fe_1\ Zn_{1,2}\ O_x$ (600)	43,1	28,7	15,9	27,2	4,1	52,8	3,2	0,7
$Na_{0,2}/Fe_1\ Zn_{1,2}\ O_x$ (700)	42,3	37,5	18,7	32,9	4,7	43,7	3,3	0,7

$Na_{0.2}/Fe_1$-$Zn_{1.2}O_x$ bilan chiziqli a-olefin ishlab chiqarish katalizatorlari. FTS ning 50 soatdagi uglevodorod taqsimoti 7-rasmda ko‘rsatilgan. Uglevodorod mah-

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 2, № 3
2024

sulotlariga reaksiya jarayonida hosil bo‘lgan CH_4, C_2–C_{32} parafinlar va C_2–C_{32} olefinlar kiradi. Biz mahsulotlarni chiziqli yoki tarmoqlangan uglevodorodlar ekanligiga qarab asosiy toifalarga guruhlandi. Uglevodorodlarning chiqishi katalizatorlar uchun $Fe_1Zn_{1.2}O_x$ ning kalsinlanish haroratiga kuchli bog‘liq edi. $Na_{0.2}/Fe_1$-$Zn_{1.2}O_x$ (400) ning maksimal uglevodorod chiqishi 49,7% ni tashkil etdi, bu boshqa katalizatorlarga nisbatan 1,4-1,9 baravar yuqori. Uglevodorod taqsimoti nuqtai nazaridan, uglerodning 15,4-18,1% metan bo‘lib, katalizatorlar uchun $Fe_1Zn_{1.2}O_x$ ning kalsinlanish harorati oshishi bilan ortdi. Bu Na turlarining Fe karbidlari bilan o‘zaro ta’sirida ingiberlangan qilingan CO gidrogenatsiyasiga bog‘liq bo‘lishi mumkin. C^{2+} uglevodorod mahsulotlari uchun olefinlar (chiziqli va tarmoqlangan olefin) asosiy mahsulotlar bo‘ldi. $Fe_1Zn_{1.2}O_x$ ning kalsinlanish harorati 350 C dan 400 C gacha ko‘tarilganligi sababli olefinlarning selektivligi 58,5% dan 61,3% gacha ko‘tarildi va keyin haroratning yanada oshishi bilan 55,2% gacha kamaydi. Parafinlar uchun selektivlik (chiziqli va tarmoqlangan parafin) olefinlar uchun selektivlikka qaramaqarshi tendentsiyani ko‘rsatdi. $Fe_1Zn_{1.2}O_x$ ning kalsinlanish harorati 350 C dan 400 C gacha ko‘tarilganligi sababli olefinning parafin selektivligiga nisbati 2,4 dan 2,6 gacha ko‘tarildi va haroratning yana oshishi bilan 2,1 ga kamaydi. Chiziqli paraffinlarning selektivligi barcha katalizatorlar uchun chiziqli olefinlarga nisbatan 5,8-7,2 baravar past edi. 5-rasmda ko‘rsatilganidek, biz turli xil miqdordagi uglerod atomlari bo‘lgan mahsulotlarning uglevodorodlari tarkibidagi a-olefin miqdorini o‘lchadik. Mahsulotlardagi uglerod atomlari soni ortishi bilan mahsulotlarning a-olefin miqdori dastlab ortdi va C_3 mahsulotlari uchun maksimal qiymatga erishildi. Mahsulotlar tarkibidagi a-olefin miqdori mahsulotlardagi uglerod atomlari soni C_8 ga yetguncha kamaydi, shundan so‘ng uning tarkibi keyingi o‘sishdan qat’iy nazar bir xil bo‘lib qoldi. Oldingi tadqiqotlar shuni ko‘rsatdiki, zanjir uzunligi ortishi bilan olefin fraktsiyasining pasayishi, ehtimol, turli xil eruvchanlik, transport cheklovlari va raqobatbardosh fizisorbsiya tufayli olefinning qayta adsorbsiyasi natijasidir. Biz olefinlar va parafinlar uchun zanjirning o‘sishi ehtimolini o‘lchadik. Metandan tashqari uglevodorod mahsulotlari uchun selektivlik quyidagi tartibda kamaydi: chiziqli olefinlar >



7-rasm Na/Fe–Zn katalizatorlari uchun $Fe_1Zn_{1.2}O_x$ ning turli xil kalsinlanish temperaturalari uchun uglevodorod taqsimoti, uglevodorod unumi va molyar uglerod nisbati.

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 2, № 3
2024

tarmoqlangan parafinlar > chiziqli parafinlar > tarmoqlangan olefinlar (7-rasm).

Chiziqli olefinlarga a-olefinlar va ichki olefinlar kiradi. Tarmoqlangan paraffinlarning selektivligi chiziqli olefinlarga qaraganda 2,6-3,9 marta past edi. Qizig‘i shundaki, shoxlangan va chiziqli paraffinlarning nisbati 1,5 dan 2,7 gacha ko‘tarildi, chunki olefinlar uchun selektivlik 61,3% dan 55,2% gacha pasaydi. Tarmoqlangan olefinlar uchun selektivlik 3,9-6,6% ni tashkil etdi, lekin turli katalizatorlar bilan hech qanday tendentsiya ko‘rsatmadi. Chiziqli olefinlardagi ichki olefinlarning miqdori 0% dan 2,2% gacha ko‘tarildi, chunki $Fe_1Zn_{1.2}O_x$ ning kalsinlanish harorati 350°C dan 400°C gacha ko‘tarildi, keyin haroratning yana oshishi bilan u 0% ga kamaydi. Bu natijalar a-olefinlarning $Na_{0.2}/Fe_1$-$Zn_{1.2}O_x$ katalizatorlari orqali tarmoqlangan parafinlarga aylanishi mumkinligini ko‘rsatdi.

Xulosa. Fisher-Tropsh sintezi orqali Na bilan rag‘batlantirilgan $Fe_1Zn_{1.2}O_x$ katalizatorlari yordamida 340°C va 2,0 MPa sharoitda sin-gazlarni chiziqli a-olefinlarga aylantirish amalga oshirildi. Turli haroratlarda (350-700°C) tayyorlangan katalizatorlar bilan o‘tkazilgan tadqiqotlar shuni ko‘rsatdiki, Na qo‘shilishi $Fe_1Zn_{1.2}O_x$ ning kristallik hajmini oshiradi, bu esa Fe oksidlarining qaytarilishini sekinlashtiradi va Fe_5C_2 hosil bo‘lishini osonlashtiradi. 400°C da tayyorlangan $Na_{0.2}/Fe_1$-$Zn_{1.2}O_x$ katalizatori boshqa katalizatorlarga nisbatan yuqori konversiya, olefin selektivligi va uglevodorod rentabelligini ko‘rsatdi. Shu bilan birga, ushbu katalizator tarmoqlangan parafinlar hosil bo‘lishining past selektivligini ham ta’minladi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO‘YXATI

1. Kuyboqarov O., Anvarova I., Abdullayev B. RESEARCH OF THE CATALYTIC PROPERTIES OF A CATALYST SELECTED FOR THE PRODUCTION OF HIGH-MOLECULAR WEIGHT LIQUID SYNTHETIC HYDROCARBONS FROM SYNTHESIS GAS // Universum: технические науки. – 2023. – №. 10-7 (115). – С. 28-32.
2. Kuyboqarov O., Egamnazarova F., Jumaboyev B. STUDYING THE ACTIVITY OF THE CATALYST DURING THE PRODUCTION PR°CESS OF SYNTHETIC LIQUID HYDR°CARBONS //Universum: технические науки. – 2023. – №. 11-7 (116). – С. 41-45.
3. Муртазаев Ф.И., Неъматов Х.И., Бойтемиров О.Э., Куйбакаров О.Э., & Каршиев М.Т. (2019). ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ СЕРЫ И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ДЛЯ ДОРОЖНЫХ И СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ. Международный академический вестник, (10), 102-105.
4. Муртазаев Ф.И., Неъматов Х.И., Бойтемиров О.Э., Куйбакаров О.Э., & Каршиев М.Т. (2019). ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИНТЕЗИРОВАННЫХ ОЛИГОМЕРОВ ДЛЯ ОБЕССЕРИВАНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА ОТ СЕРОВОДОРОДА. Международный академический вестник, (10), 105-107.

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 2, № 3
2024

5. Boytemirov O., Shukurov A., Ne'matov X., & Qo'yboqarov O. (2020). Styrene-based organic substances, chemistry of polymers and their technology. Результаты научных исследований в условиях пандемии (COVID-19), 1(06), 157-160.
6. Куйбокаров О., Бозоров О., Файзуллаев Н., Хайитов Ж., & Худойбердиев И.А. (2022, June). Кобальтовые катализаторы синтеза Фишера-Тропша, нанесенные на Al2O3 различных полиморфных модификаций. In E Conference Zone (pp. 349-351).
7. Куйбокаров О.Э., Бозоров О.Н., Файзуллаев Н.И., & Нуруллаев А.Ф.У. (2022). КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА В ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ. Universum: технические науки, (1-2 (94)), 93-103.
8. Куйбокаров О.Э., Бозоров О.Н., Файзуллаев Н.И., & Хайдаров О.У.У. (2021). СИНТЕЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕРОДОВ ИЗ СИНТЕТИЧЕСКОГО ГАЗА ПРИ УЧАСТИИ CO-FE-NIZRO2/ВКЦ (ВЕРХНИЙ КРЫМСКИЙ ЦЕОЛИТ). Universum: технические науки, (12-4 (93)), 72-79.
9. Қуйбоқаров О.Э., Шобердиев О.А., Рахматуллаев К.С., & Муродуллаева Ш. (2022). ПОЛИОКСИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТАНА В СИНТЕЗ ГАЗ. Central Asian Research Journal for Interdisciplinary Studies (CARJIS), 2(5), 679-685.
10. Rustamovich O.N., Ergashovich K.O., Khujanazarovna K.Y., Ruzimurodovich K.D., & Ibodullaevich F.N. (2021). Physıcal-Chemıcal and Texture Characterıstıcs of Coate-Fe-Ni-ZrO2/YuKS+ Fe3O4+ d-FeOON. Turkish Online Journal of Qualitative Inquiry, 12(3).
11. О.Э.Куйбокаров., Т.Х.Сайфуллаев Конверсия метана в карбонат на молибденовых и цирконийных катализаторах Universum: технические науки. Выпуск: 12(117) Декабрь 2023 год.
12. Qo'yboqarov O.E. Metanni karbonatli konversiyalanishi Sanoatda raqamli texnologiyalar 2(1) (2024).